

**SILANE CONTAINING AQUEOUS COMPOSITION FOR RENDERING WATER REPEL TO STONE-BUILT SUBSTANCE SURFACE**

**Patent number:** JP62197369  
**Publication date:** 1987-09-01  
**Inventor:** RARUFU JIEI DEPASUKUAARU; MAIKERU II UIRUSON  
**Applicant:** PCR  
**Classification:**  
- international: C04B41/82; C09K3/18  
- european:  
**Application number:** JP19860298601 19861215  
**Priority number(s):** US19860829530 19860214

**Also published:**

-  EP023
-  US464
-  JP5171
-  EP023
-  EP023

Abstract not available for JP62197369

Abstract of correspondent: **US4648904**

There is provided an aqueous emulsion of (a) a hydrolyzable silane having the general formula: R<sub>n</sub>-Si-(R')<sub>4</sub>, wherein R is a hydrocarbyl group containing from 1 to 20 carbon atoms, R' is a hydrolyzable group and n is and oligomers thereof, e.g., dimers and trimers, and other oligomers, (b) an emulsifying agent having an HL from 4 to 15, and (c) water.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-197369

⑬ Int.CI.<sup>4</sup>

C 04 B 41/82  
C 09 K 3/18

識別記号

104

府内整理番号

A-7412-4G  
6958-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 石造物表面の撥水性を付与するシラン含有水性組成物

⑯ 特願 昭61-298601

⑰ 出願 昭61(1986)12月15日

優先権主張 ⑱ 1986年2月14日 @米国(U.S.)@829530

⑲ 発明者 ラルフ・ジェイ・デバ  
スクアール アメリカ合衆国フロリダ州32217, ジャクソンビル, シ  
ヤディ・ドライブ 2970

⑲ 発明者 マイケル・イー・ワイ  
ルソン アメリカ合衆国フロリダ州32211, ジャクソンビル, ア  
ーリントン・エクスプレスウェイ 5350, アパートメント  
2808

⑳ 出願人 ピーシーアール・イン  
コーポレーテッド アメリカ合衆国フロリダ州32609, ゲインズヴィル, ウオ  
ルド・ロード, エアポート・インダストリアル・パーク  
(番地なし)

㉑ 代理人 弁理士 湯浅 恒三 外5名

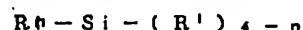
明細書

1. [発明の名称]

石造物表面に撥水性を付与するシラン含有  
水性組成物

2. [特許請求の範囲]

(1) 多孔質セラミック材料に撥水性を付与する  
のに有用な水性シランエマルジョン組成物におい  
て、本質的には(a) 1 ~ 40 重量%の、分子量が約  
500までのそして一般式：



(式中、RはC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>ヒドロカルビルまたは  
ハログン化ヒドロカルビル基であり、R'はC<sub>1</sub>  
~ C<sub>2</sub>アルコキシまたはハログン化物または  
アミノまたはカルボキシル基であり、そして  
nは1または2であり、あるいはそれらのオ  
リゴマーである)

の加水分解可能なシラン、(b) シラン成分の0.5 ~  
50 重量%のHLB値が4 ~ 15の乳化剤および  
(c) 水からなる上記の組成物。

(2) シランがアルキルアルコキシシランである、

特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジ  
ョン。

(3) シランがアルキルトリアルコキシシランで  
ある、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエ  
マルジョン。

(4) RがC<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>アルキル基であり、R'が  
C<sub>1</sub> ~ C<sub>2</sub>アルコキシ基であり、そしてnが1で  
ある、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエ  
マルジョン。

(5) RがC<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub>アルキル基である、特許請  
求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(6) シランがオクチルトリエトキシシランで  
ある、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマ  
ルジョン。

(7) シランの濃度が10 ~ 20 重量%である、  
特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジ  
ョン。

(8) 乳化剤が非イオン性の乳化剤である、特許  
請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(9) 乳化剤が非イオン性ポリヒドロキシ化合物

である、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(10) 乳化剤がソルビタン脂肪酸エステルである、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(11) 乳化剤がポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルである、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

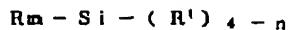
(12) シランがイソブチルトリメトキシシランである、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(13) シランがオクタデシルトリエトキシシランである、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(14) シランが4R-トリエトキシシリルメンテナー-1である、特許請求の範囲第(1)項記載の水性シランエマルジョン。

(15) 石造物の水性媒体による浸透に対する抵抗性を高める方法において、その表面へ、本質的には(a) 1～40重量%の、分子量が約500までの

そして一般式：



(式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のヒドロカルビルまたはハログン化ヒドロカルビル基であり、R'はC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルコキシ、ハログン化物、アミノまたはカルボキシレートであり、そしてnは1または2であり、あるいはこれらのオリゴマーである)

の加水分解可能なシラン、(b) 0.5～50重量%の、HLB値が4～15の乳化剤のシラン成分、および(c)水からなる水性シランエマルジョンを施すことよりなる、上記の方法。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、多孔質な石造物表面に親水性を付与するのに特に有用な、水を基剤とした組成物に関する。さらに詳しく言うと、本発明は、石造物表面に親水性を付与するために、その表面を処理するのに有用な加水分解可能なシランおよび/またはこれらのオリゴマーの水性エマルジョンに関する。

アルコキシランが石造物の親水剤(MWR)として有用であることは広く知られている。一般に使用されている組成物は、種々の溶剤、たとえばアルコール(1973年11月13日付米国特許第3,772,065号および1982年8月3日付米国特許第4,342,796号)または炭化水素(1985年6月25日付米国特許第4,525,213号)、中のシランの溶液を用いている。溶剤型組成物で主に制限されるものには、用いる溶剤の毒性および引火性等がある。低分子量アルコール、たとえばイソプロパノールの場合、蒸発速度が急速であるため、基体中のシランの浸透度および硬化が制限される。揮発性溶剤溶液中にアルキルポリシロキサンを使用している、1954年7月13日付米国特許第2,683,674号も参照されたい。

加水分解したシランの水溶液は、有効な石造物親水剤組成物として報告されてきた。(1985年5月14日付米国特許第4,517,375号参照)。

有機ポリシロキサンオイルの水性エマルジョン

(1984年10月9日付米国特許第4,476,282号)および珪藻樹脂の水性分散液(1985年7月16日付米国特許第4,529,758号)も報告された。これらの物質は本発明のシラン組成物とは全く異なるものである。長期間安定であり、そして石造物親水剤組成物として非常に有効な、水を基剤にした組成物が求められている。

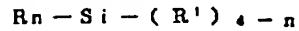
ここで使用する“石造物”という言葉は、いかなる無機基体、特に建築構造物、をも意味し、それらには構造用セラミックス、たとえば普通のれんが、舗道れんが、化粧れんが、下水管、排水パイプ、中空ブロック、テラコッタ、導管、かわら、煙道ライニング、セメントおよびプラスチック、たとえばポルトランドセメント、焼成石こう製品、すなわち成形用および建築用ブレスターおよびスタック、マグネシアセメント、絶縁製品たとえば電気絶縁物、磁製点火プラグ等、および断熱材(珪藻土れんが)が含まれるが、これらに限定されない。本発明は特に石造物に、すなわち、一般にモルタル、ブレスターまたは土によって結合を

保つあるいは一つの塊になる、全ての製品および建築構造物、たとえば石、れんが、タイル、人造石、アドービれんが等に、そしてセラミック製品、特に石造物ユニット、たとえばれんが、石片等に適用できる。

石造物材料にはまた、道路、橋の路床、空港の滑走路、駐車場の床および他のコンクリート建築構造物が含まれる。

ここで処理しうる石造物材料は、防水組成物で処理した場合、乾燥しているのが好ましいが、ぬれてもよい。硬化しうる石造物材料の場合、本発明の組成物を予備硬化混合物へ、たとえばキャスティングまたは硬化前のコンクリート配合物へ混和してもよい。

簡単に述べると、本発明は、多孔質石造物の接着剤として有用な水性シランエマルジョンにおいて、(a)約1～約40重量%の一般式



(式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヒドロカルビル基またはハロゲン化ヒドロカルビル基であり、R'は加

水分解可能な基、たとえばC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシまたはハロゲン化物またはアミノまたはカルボキシレートであり、そしてnは1または2、あるいはそれらの二量体または三量体(オリゴマー)である)

のアルコキシシラン、(b)シラン成分の0.5～50重量%のHLB値が4～15の乳化剤、および(c)水からなる、上記の水性エマルジョンに関する。

上記のように、本発明の水を基剤とした組成物は、(a)一般式：R<sub>n</sub>-Si-(R')<sub>n</sub>-n(式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヒドロカルビル基またはハロゲン化ヒドロカルビル基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基、さらに好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基である)のアルコキシシランを含有する。ヒドロカルビル基は水素および族素原子からなり、脂肪族またはアルキル(後者の方が好ましい)、または環状脂肪族またはシクロアルキル、またはアリール、またはアラカルである。これらのヒドロカルビル基はまた置換基としてハロゲン、たとえば塩素、臭素または弗素、あるいは窒素または酸素または

硫黄複素原子を含有していてもよい。一つ以上のハロゲン置換基がR基中に存在していてもよい。R'基はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ、ハロゲン、アミノまたはカルボキシレート基である。従って、R'として有用なアルキル基はメチル、エチル、n-ブロピルおよびイソブロピルである。記載したように、nは1または2であり、従ってモノヒドロカルビル置換アルコキシシランおよびジヒドロカルビル置換アルコキシシランが本発明では考えられる。本発明の活性成分は水の存在下で驚くほど少ない程度で加水分解し、従ってまた組成物中には故意あるいは偶然アルコキシシランの二量体または他のオリゴマーが存在しうる。

第二に重要な成分は、シラン成分の0.5～50重量%の範囲の量で存在する乳化剤である。これらの乳化剤は4～15のHLB値を有し、一般にポリヒドロキシ型のものである。第三の成分は水である。

本発明において有用なシランは、一般にモノマーに対し分子量が135を越すもの、好ましくは

190より大きく約500までのものである。組成物中に存在する二量体および三量体はもちろん使用するシランの一つの種類の倍加した分子量を有する。必要ならば、種々のシランの混合物が使用しうることも留意すべきである。

従って、本発明において有用なシランの具体的な例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーノーブロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーノーブロボキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリメチルアミノシラン、プロピルトリーノーブロボキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリアセトキシシラン、ジーアイソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、6-クロロ-n-ヘキシルトリメトキシシラン、6,6,6-トリフルオロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキ

シルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、4-クロロベンジルトリエトキシシラン、4-プロモベンジルトリーニーブロボキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ラウリルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシリトリメトキシシラン、4-クロロベンジルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリプロモシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、エイコシルトリメトキシシラン等の単独の形のものおよびこれらの二量体、三量体および他のオリゴマーとの混合物の形のものがある。

様々な種類のイオン性および非イオン性乳化剤が試みられ、これらは本発明において有用であることがわかった。しかしながら、所望の乳化剤は

リン酸エステル(3.8)、ソルビタンモノオレイン酸エステル(4.3)、ソルビタンモノステアリン酸エステル(4.7)、ポリオキシエチレン(2モル)ステアリルエーテル(4.9)、ソルビタンモノパルミチン酸エステル(6.7)、ポリオキシプロピレンマンニトールジオレイン酸エステル(8)、ポリオキシエチレンソルビトールオレイン酸エステル(9.2)、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル(9.6)、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル(10.0)、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル(11.4)、ポリオキシエチレン(6モル)トリデシルエーテル(11.4)、ポリオキシエチレン(10モル)セチルエーテル(12.9)、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル(15)、ポリオキシエチレン(20モル)ステアリルエーテル(15.3)、ポリオキシエチレン(15モル)トリデシルエーテル(15.4)、ポリオキシエチレンアルキルアミン(陽イオン性、15.5)、HLB値が9.7、約10および11.6のポリオキシエチ

非イオン性のものであり、好ましくはポリヒドロキシ物質である。非イオン性、陰イオン性、陽イオン性および両性乳化剤は技術の現状からよく知られている。本発明で使用する乳化剤の濃度は、シランの0.5～50重量%の範囲、好ましくはシランの1～20重量%の範囲である。乳化剤および乳化剤配合物の濃度および選択は、使用するシランまたはシラン混合物によって大きく変化する。

一般に、HLB値が約2～約20の、好ましくは4～15の、これらの乳化剤または乳化剤配合物をここで使用する。最適な安定性を突きとめるために、特定のシランまたはシラン混合物に対する適したHLB値を実験的に測定しなければならない。

本発明で使用しうる乳化剤の具体例には、以下のものがあり、名称の後のカッコ中にHLB値を示した。ソルビタントリオレイン酸エステル(1.8)、ソルビタントリステアリン酸エステル(2.1)、ポリオキシエチレンソルビトールヘキサステアリン酸エステル(2.6)、グリセロールモノステア

レンアルコール、HLB値が1.0、1.1および1.2のエトキシリ化ノニルフェノール、HLB値が10.6のジアルキルフェノールエトキシレート、HLB値が5.5～1.5の範囲のエキレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、HLB値が約4の脂肪酸グリセリド。

好ましい表面活性剤または乳化剤は、HLB値が4.3～8.6の範囲のソルビタン脂肪酸エステルである。Spans<sup>®</sup>およびHLB値が9.6～11.4の範囲のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルであるTweens<sup>®</sup> 6.1および8.1である。これらの好ましい乳化剤は2ヶ月以上の間シランを安定なエマルジョンに維持する。

次の表1は、種々の有用な表面活性剤を、種類の名称および商品の具体的な例によって表示したものである。

表 1

表面活性剤の種類	例(製造業者、HLB)
ポリオキシエチレン	Brij 30 (ICI アメリカ; 9.7)
アルコール	Tergitol IS-S-3 (ユニオン・カーバイト; 約10)
	Triton DF 16 (ローム・アンド・ハース; 11.6)
エトキシル化ヒノニル	NP-6 (ユニオン・カーバイト; 11)
フェノール	NP-7 (ユニオン・カーバイト; 12)
	CO-520 (GAF; 10)
ジアルキルエノール	DM-530 (GAF; 10.6)
エトキシレート	
エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック	Pluronics (BASF) L42(8), L62(7), L64(15)
ゴボリマー	L72(6.5), L92(5.5), 25R2 (6.3) Tetronic 702 (BASF; 7)
脂肪酸グリセリド	Arlacel 165 (ICI アメリカ; 4)
シリコン脂肪酸エステル	Spans (ICI アメリカ) 20(8.6), 40(6.7), 60(4.7) 80(4.3)
ポリオキシエチレンシリコン脂肪酸エ斯特ル	Tween 61 (ICI アメリカ; 9.6) Tween 81 (ICI アメリカ; 9.10.0) Atlas G-1096 (ICI アメリカ; 11.4)

シリビタンエステルとポリオキシエチレングリコールとの配合物

両性Atlas G-271 (ICI アメリカ)  
ポリビニルアルコール (エー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ)

以下の具体例は本発明の組成物の製法を示すものである。

20gのオクチルトリエトキシシランおよび3gの、ICI アメリカから入手したSpan 60 (シリビタンモノオクタデカン酸エステル) (ケミカルアブストラクト登録番号 1338-39-2) の磁気で搅拌した混合物へ、77gの水を徐々に加えて、安定なミルク状エマルジョンをつくった。3週間放置した後の引火点は180°Fであった。

ミネラルスピリット中およびイソプロパノール中のシランの20%溶液を比較のためにつくった。

一辺が2インチのコンクリート立方体を125フィート<sup>2</sup>/ガロンの速度にて各混合物で処理し、72°Fおよび50%の相対湿度で2週間硬化させ

た。次にこれらのブロックを水中に浸し、3週間後に重量増加を測定した。ミネラルスピリットおよびイソプロパノールアルコールシラン溶液は、未処理の対照と比べて重量増加を70%まで低下させ、そして本発明の水性エマルジョン組成物は重量増加をやはり70%まで低下させた。これは、他の溶剤たとえばミネラルスピリット、アルコール等中のアルコキシランの同様な濃度での溶液から得られる結果と比べて、非常に有利である。極めて有利なのは、シランをキャリーする媒体が、現在工業的に使用されている溶剤よりも環境の影響をはるかに高度に受け入れができる水性媒体であることである。

本発明の別の実施例として、一辺が2インチのコンクリート立方体を、73°Fおよび50%の相対湿度にて21日間、調整室で状態調整して、一定の重量にした。石造物排水剤組成物の各溶液を、125フィート<sup>2</sup>/ガロン (3.07 gal/l) の割合で二つの立方体に塗布し、そして被覆した立方体を調整室の棚上で13日間硬化し、その後各立方体

の初期の重量を記録した。二つの未処理対照立方体を含めた立方体全てを棚に置き、蒸留水浴中に浸した。21日間浸漬した後、立方体を取り出し、吸取り乾燥し、直ちに重量を測定した。各ブロックの重量増加%は次式で出した：

$$\frac{W_{\text{最終}} - W_{\text{初期}}}{W_{\text{初期}}} \times 100 = \text{重量増加\%}$$

重量増加の低下は次式で計算した：

$$100 \times \frac{\text{対照の重量増加\%} - \text{試料の重量増加\%}}{\text{対照の重量増加\%}} =$$

#### 重量増加の減少

重量増加値の低下がより大きいということは、より有効な石造物排水剤であることを示す。

水性の石造物排水剤エマルジョンを以下のように製造した：磁気搅拌棒の入った4オンス壜に、10gのシラン (20%エマルジョンに対し) および1.5gの乳化剤 (3%配合に対し) を入れた。38.5gの水を5~10分の間徐々に加えながら、混合物を激しく搅拌した。次にエマルジョンをさ

らに20分間搅拌した。このようにして製造したエマルジョンは、数ヶ月間はとんどあるいは全く相分離せずに、均質なミルク状の外観を維持した。

実施例1～6を以下の表2に示す。

表 2

水性NWRエマルジョンを使ったコンクリートの吸水度の結果

シラン	溶剤	表面活性剤	添加剤	重量增加の低下
1) 20%オクチルトリエトキシラン	ミネラルスピリット	ナシ	ナシ	70%
2) 20%オクチルトリエトキシラン	水	3%Span 20 <sup>a</sup>	ナシ	60%
3) 20%オクチルトリエトキシラン	水	3%Span 20 <sup>a</sup>	0.5%酢酸	65%
4) 20%オクチルトリエトキシラン	水	3%Span 20 <sup>a</sup>	1.0%NE <sub>ts</sub>	62%
5) 20%オクチルトリエトキシラン	水	3%Span 20 <sup>a</sup>	ナシ	70%
6) 20%オクチルトリエトキシラン	水	3%Tween 81 <sup>a</sup>	ナシ	62%

<sup>a</sup> I C I アメリカ社の商標

イソブチルトリメトキシラン、オクタデシルトリエトキシラン、3-アミノプロピルトリエ

の表の結果からわかるように、公知組成物との換水性の差は、そんなに有意ではなく、全く実験誤差内である。

上記のように、これらの組成物は石造物基体、たとえばコンクリート製の高速道路、コンクリート製の橋の路床、コンクリート製の滑走路、コンクリート製のガレージの床、コンクリート製の歩道等に、上記の Seiller の米国特許 3,772,065 号に記載されているのと同じ方法で、使用しうる。また、上記のように、本発明の組成物は、撥水剤としての組成物の効果において外観上変わることなく、乾燥した石造物表面へあるいは湿った石造物表面へ塗布しうる。

他の成分、たとえば抗微生物剤、抗菌剤、耐蝕剤、潤滑剤、付着剤および芳香剤、増粘剤等、を基本組成物に悪影響を及ぼさない程度の少量、たとえば 0.1～5 質量%で本組成物中に存在させてもよい。

トキシシランのトール油脂肪酸アミド (C<sub>11</sub>) やよび 4 R-トリエトキシシリルメテン-1 を上記の方法で乳化しそしてコンクリートブロックへ塗布すると、上記のようなオクチルトリエトキシランで得られたのと同様な結果が得られる。

本発明の組成物の驚くべき特徴は、加水分解縮合度がこのように比較的低いことである。表面活性剤、特にポリヒドロキシ型のもの、たとえば Span やよび Tween が酸またはアルカリ媒体の不在下で加水分解の抑制剤として作用するようである。しかしながら、石造物、たとえばコンクリート等、の酸またはアルカリ媒体中では、加水分解は容易に生じ、その後基体との所望の化学結合が生じる。使用環境において、加水分解は、C<sub>1</sub>～C<sub>11</sub>アルキル基に相当するアルコールの比較的少量の発生と共に、容易に進行する。従って、本発明の組成物の使用によって大気中へ放たれる揮発性溶剤物質、たとえばエタノールまたは化学反応体の量は、一般に使用される溶剤で生じると比べて厳しく限られている。しかしながら、上記